

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application of: Huang

Group Art Unit: Unassigned

Serial No.: Unassigned

Examiner: Unassigned

Filed: September 24, 2003

Docket No. 250122-1030

For: **System and Method for Recycling Developer  
Solution Containing Tetra-Methyl-Ammonia  
Hydroxide (TMAH)**

**CLAIM OF PRIORITY TO AND  
SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF REPUBLIC OF CHINA APPLICATION  
PURSUANT TO 35 U.S.C. §119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

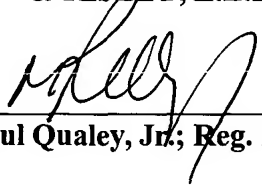
Sir:

In regard to the above-identified pending patent application and in accordance with 35 U.S.C. §119, Applicants hereby claim priority to and the benefit of the filing date of Republic of China patent application entitled, "System and Method for Recycling Developer Solution Containing Tetra-Methyl-Ammonia Hydroxide (TMAH)", filed September 27, 2003, and assigned serial number 91122294. Further pursuant to 35 U.S.C. §119, enclosed is a certified copy of the Republic of China patent application

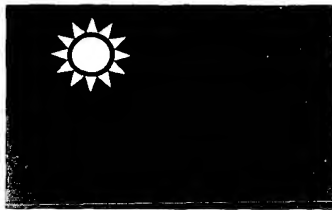
Respectfully Submitted,

**THOMAS, KAYDEN, HORSTEMEYER  
& RISLEY, L.L.P.**

By:

  
M. Paul Qualey, Jr.; Reg. No. 43,024

100 Galleria Parkway, Suite 1750  
Atlanta, Georgia 30339  
770-933-9500



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 09 月 27 日  
Application Date

申請案號：091122294  
Application No.

申請人：友達光電股份有限公司  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 7 月 10 日  
Issue Date

發文字號：09220695670  
Serial No.

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

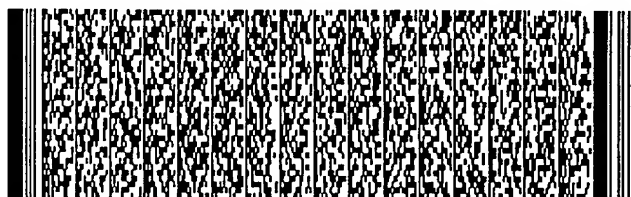
一、 發明名稱	中 文	氫氧化四甲銨顯影液的回收系統及其方法
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 黃教忠
	姓 名 (英文)	1. Chiao Chung HUANG
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所	1. 桃園縣大溪鎮南興里廣福2鄰35號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 友達光電股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1.
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹科學工業園區新竹市力行二路一號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 李焜耀
	代表人 姓 名 (英文)	1.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：氫氧化四甲銨顯影液的回收系統及其方法)

本發明提供一種氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液的回收方法，用於顯影後之回收液中TMAH的濃度調整，包含下列步驟：在220nm至250nm間選擇m個波長；量測回收液在該m個波長之吸收度，分別為Y1至Ym，並量測回收液在210nm吸收度A1；將該m個吸收度與其對應波長帶入n次多項式，以求得對應之波長-吸收度曲線 $[Y=C_1X^n+\dots+C_{n-1}X+C_n]$ ；將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線以得到吸收度Y<sub>210</sub>；計算A1與Y<sub>210</sub>之差值，得到回收液中的TMAH吸光值A3；以TMAH在210nm之標準濃度吸光曲線求出吸光值A3對應之濃度；根據該濃度添加適當量之TMAH至回收液達到標準TMAH濃度值為止；以及，以該調整過之回收液進行顯影製程。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

## 五、發明說明 (1)

### 發明領域

本發明係有關於半導體廠之回收系統，特別有關於氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液的回收系統與方法。

### 發明背景

一般微影製程主要涉及光阻層的曝光與顯影步驟。當光阻層經由光罩微影轉移圖案後，則利用鹼性顯影液與經曝光之有機酸性光阻層形成酸鹼中和反應而溶解，留下未經曝光之光阻層結構。有機鹼氫氧化四甲銨(tetra-methyl-ammonia hydroxide, TMAH)則為常見的鹼性顯影液之一。

而對於製造廠而言，由於顯影步驟後，其排放液中仍以鹼性顯影劑為主，為了環保與成本等種種考量，通常會設計適當的回收系統，將顯影製程排放的顯影劑氫氧化四甲銨(以下簡稱TMAH)回收再利用。習知的TMAH顯影液的回收系統，通常利用導電度計(conductivity meter)或紫外光-可見光分光光度計(UV-visible spectrometer)量測顯影回收液中的TMAH濃度，並根據所量測得的濃度判斷，以適當添加高濃度TMAH，校正溶液中的TMAH達到一定鹼性濃度，作為下一批顯影步驟中的顯影液。若量測得的TMAH濃度過低時，也可判定不進入顯影液回收系統，而直接排放至廠務廢液系統。

因此，對於顯影液回收系統而言，TMAH的濃度量測是否準確，直接影響顯影液的品質。然而TMAH的量測經常受到回收液中其他離子之干擾，例如光阻劑與顯影劑酸鹼中



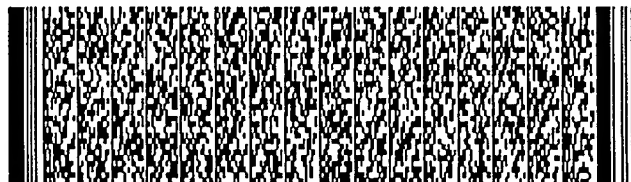
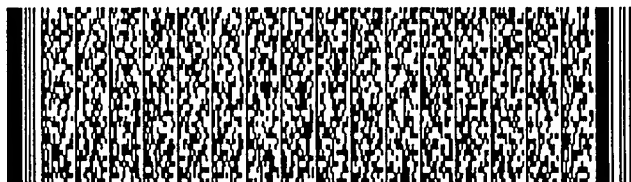
## 五、發明說明 (2)

和後所形成的物質，仍會微量解離產生 $OR_1^-$ 、 $OR_2^-$ 或 $(CH_3)_4NOR^+$ 等離子，而製程殘中留的金屬離子 $Al^{3+}$ 、 $Mo^{2+}$ 、 $K^+$ 或 $Na^+$ 等也可能在顯影時，溶入顯影液形成干擾。以習知的導電度計量測為例，當回收液中的TMAH的實際導電度為a%時，導電度計的量測值為b%。而由於回收液中有其他離子存在形成干擾，使得TMAH導電度量測值b%大於實際值a%。亦即，回收液中的TMAH濃度將被高估，使得後續校正TMAH濃度也隨之偏差，使得校正後的顯影液鹼性低於預設值。

另外，以習知的紫外光-可見光分光光度計(UV-Vis spectrometer)為例，欲量測回收液的TMAH吸光值時，會受到回收液中的光阻劑的吸光值影響，使得量測吸光值較實際吸光值偏高。因此直接以回收液吸光度調整TMAH濃度時，也使調整後回收液中TMAH濃度偏低。

無論是習知的導電度計或紫外光-可見光分光光度計等量測方式，均無法排除回收液中其他離子的干擾，使得量測得的TMAH濃度被高估，嚴重影響校正顯影液濃度的可靠性，使得顯影製程的品質降低。

因此，在習知技術中，亦有人嘗試以精密度高的離子層析儀(Ion Chromatography, IC)，以離子層析管柱分離量測回收液中的TMAH，並量測其濃度。其優點在於藉由離子層析管柱，可以排除回收液中其他離子的干擾，量測得到TMAH濃度的實際值。然而，其缺點也由於離子層析儀(IC)屬於實驗室級分析儀器，僅供進行批次分析，對於顯影液回收系統所需要的長時間連續性即時線上分析(in-



### 五、發明說明 (3)

line analysis)，仍無法適用。且離子層析儀價格高昂，耗材費用與維護成本均高昂，並不適用於一般廠務之顯影液回收系統使用。

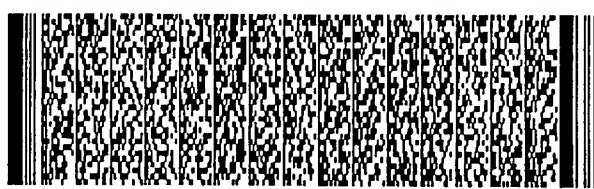
#### 發明簡述

為了解決上述問題，本發明的一個目的在於提供一種快速、經濟而準確的氫氧化四甲銨顯影液的回收系統及其方法，以低成本而準確的估算出回收液中的氫氧化四甲銨(TMAH)的濃度，以控制回收顯影液的濃度穩定性。

根據本發明所提供一種氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液的回收方法，可適用於顯影製程後之一回收液中氫氧化四甲銨的回收使用，包含下列步驟：在波長220nm至250nm間選擇m個波長，其中m為大於或等於2之正整數；量測回收液在該m個既定波長之吸收度，分別為Y1至Ym，並量測回收液在波長210nm之吸收度A1；將該m個吸收度與其對應波長帶入n次多項式，以求得對應之波長-吸收度曲線

$[Y = C_1 X^n + \dots + C_{n-1} X + C_n]$ ，其中X為波長、n為正整數 $C_1 \sim C_n$ 為曲線係數；將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線以得到吸收度 $Y_{210}$ ；計算A1與 $Y_{210}$ 之差值，得到回收液中的氫氧化四甲銨吸光值A3；以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨在吸光值A3對應之濃度；根據回收液中的氫氧化四甲銨濃度值添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨之濃度值為止；以及，以校正過之該回收液進行顯影製程。

而根據本發明，上述方法更可用於一種氫氧化四甲銨

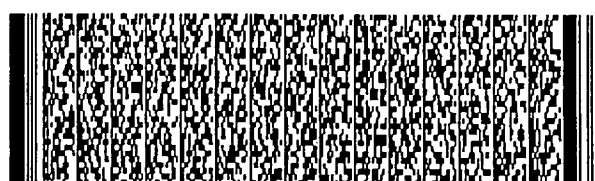




#### 五、發明說明 (4)

顯影液的回收系統，適用於顯影製程後之一回收液中氫氧化四甲銨的回收使用，包含：一回收槽，藉由一回收管路回收顯影機台排放之回收液；一調節槽，用以承裝高濃度之氫氧化四甲銨顯影液，並以調節管路連結於該回收槽；一分光光度計，用以量測回收槽中回收液之吸光值；一處理裝置，連結該分光光度計，用以根據量測得之吸光值計算該回收液中氫氧化四甲銨之濃度，並根據該濃度控制該調節槽之管路，以輸送適當量之高濃度氫氧化四甲銨顯影液至該回收槽中，使該回收槽中的氫氧化四甲銨顯影液濃度達到一標準值。而該處理裝置根據上述方法求得氫氧化四甲銨濃度：先讀取回收液在波長220nm至250nm間的m個波長的吸收度Y1至Ym，與讀取回收液在波長210nm之吸收度A1；接著，將m個吸收度與其對應波長帶入n次多項式，以求得波長-吸收度曲線 $[Y=C_1X^n+\dots+C_{n-1}X+C_n]$ ；接著將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線以得到吸收度Y<sub>210</sub>；計算A1與Y<sub>210</sub>之差值，得到回收液中的氫氧化四甲銨吸光值A3；最後，以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線則求出該氫氧化四甲銨吸光值A3對應之濃度。

在顯影液回收系統處於穩定狀態時，本發明更提供一簡化的氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，適用於顯影製程後之一回收液中氫氧化四甲銨的回收使用，包含下列步驟：量測該回收液在波長210nm與220nm的吸收度分別為A1與A2；計算該回收液中之該顯影劑吸收度(A3)=A1 - A2 × Co，其中，Co=(A1' - A3')/A2'，A1'與A2'分別為一已知氫



## 五、發明說明 (5)

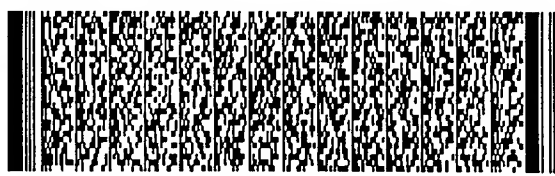
氫氧化四甲銨濃度的回收液在210nm與220nm之吸光度，而A3'為該已知氫氧化四甲銨濃度在210nm之標準吸光度；以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值A3對應之濃度；根據該回收液中的氫氧化四甲銨濃度值添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨濃度值為止；以及，以該回收液進行顯影製程。

而根據上述該簡化的氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，上述的氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其處理裝置亦可根據該方法計算氫氧化四甲銨濃度：首先讀取該回收液在波長210nm與220nm的吸收度，為A1與A2；接著計算該回收液中之該顯影劑吸收度 $(A3)=A1 - A2 \times Co$ ，其中， $Co = (A1' - A3')/A2'$ ，A1'與A2'分別為一已知氫氧化四甲銨濃度的回收液在210nm與220nm之吸光度，而A3'為該已知氫氧化四甲銨濃度在210nm之標準吸光度；最後，以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值A3對應之濃度。

藉由上述本發明之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統與方法，其優點在於利用價格低、穩定性高的分光光度計，與一處理裝置，如電腦主機，即可快速偵測並計算回收槽中氫氧化四甲銨的正確濃度，可提升顯影液回收使用的品質。

### 實施例1

參見第1圖，所示為氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液與回收液之光譜吸收。第1圖中，曲線A為TMAH標準溶液之在



## 五、發明說明 (6)

190nm至300nm間之吸光圖譜，而曲線B則為一般顯影機台排放之顯影回收液的吸收圖譜，回收液中主要含有TMAH與其他干擾物質。由第1圖中可以看出，TMAH標準溶液約在波長225nm附近則已無吸收；而在波長225nm至200nm，兩者之間約成等幅上升。由於回收液中除了TMAH之外，仍包含其他干擾物質，如光阻離子或金屬雜質，因此回收液曲線B的吸光值均大於曲線A。

接著參見第2圖，所示為氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液與回收液在200nm至230nm間之吸光圖譜。由第2圖中可以看出，在數個TMAH標準濃度2.08%、2.15%、2.24%與2.36%時，其吸收曲線A與回收液的吸收曲線B在此波長範圍中成一定比例之等幅上升。而TMAH標準溶液在220nm左右已無吸收，但含有光阻等其他離子的回收液B則在波長大於220nm時仍有吸收曲線。

根據第1圖與第2圖中的TMAH標準溶液與回收液的吸光圖譜特性，以下以第3圖詳細說明根據本發明之一實施例中的氫氧化四甲銨顯影液的回收方法。

由於從第2圖中可以看出，當顯影回收系統穩定運作時，一般而言，回收液與標準TMAH溶液在波長210nm與220nm間的吸收圖譜之間呈既定比例關係。因此，本發明則藉由預先找出兩者間的曲線比例 $C_0$ ，以推算回收液中的TMAH濃度。參見第3圖，首先進行步驟S302：計算 $C_0$ 值。

$$C_0 = (A1' - A3') / (A2' - A4')$$

其中，參見第2圖， $A1'$ 與 $A2'$ 分別為一已知氫氧化四



##### 五、發明說明 (7)

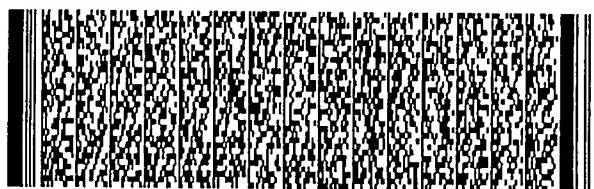
甲銨濃度的回收液在210nm與220nm之吸光度，而A3'與A4'為該已知氫氧化四甲銨濃度在210nm與220nm之標準吸光度。如第2圖所示，由於氫氧化四甲銨在220nm之吸收值為零或趨於零，所以A4'可省略。

為了求得Co，可預先建立氫氧化四甲銨在波長210nm時之TMAH<sub>210</sub>濃度-吸光曲線，作為檢量線，亦即在不同TMAH濃度時，在波長210nm的對應吸收度。接著取一回收液樣品，量測此樣品在210nm與220nm之吸光度，分別為A1'與A2'，再以一分析儀器，如離子層析儀(IC)，分析該樣品中TMAH的實際含量，並將該含量對照預先建立的TMAH<sub>210</sub>濃度-吸收曲線，得到回收液樣品中的TMAH的吸光值A3'。根據上述所得之A1'、A2'與A3'則可計算出Co值。

接著仍參見第3圖，在求出Co值後，則進行步驟S304：量測回收液在波長210nm與220nm的吸收度，分別為A1與A2。利用分光光度計測量回收槽中的回收液在此兩個波長的吸收度，而若其吸收度大於1.2時，則先將回收液適當稀釋，再重新進行量測吸收度。

接著進行步驟，進行步驟S306：計算回收液中之TMAH吸收度 $A3 = A1 - (A2 \times Co)$ 。參見第2圖，由圖中可以看出，當回收系統處於穩定狀態時，在波長210nm時，回收液與TMAH標準液的吸收度差值(A1 - A3)，與回收液220nm吸收度(A2)成穩定比例，即Co。因此，在A1、A2與Co均為已知的情況下，可推算出A3，即為回收液中TMAH的吸光值。

接著進行步驟S308：以氫氧化四甲銨在210nm之標準



#### 五、發明說明 (8)

濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值 $A_3$ 對應之濃度。可將 $A_3$ 代入步驟S302中求算 $C_0$ 時所建立的TMAH<sub>210</sub>濃度-吸收曲線即可求得對應濃度。若回收液的吸收度為稀釋者，則需換算為稀釋前濃度。

接著進行步驟S310：根據回收液中的氫氧化四甲銨濃度值添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨濃度值為止。藉由上述步驟，可以推算回收液中實際的TMAH濃度。由於顯影製程的消耗，回收液中的TMAH濃度通常低於標準值，因此，可精確的調整回收液中的TMAH濃度，藉由加入適量高濃度TMAH溶液，將回收液中的TMAH調整至顯影製程所需的標準濃度，一般約為2.36%。

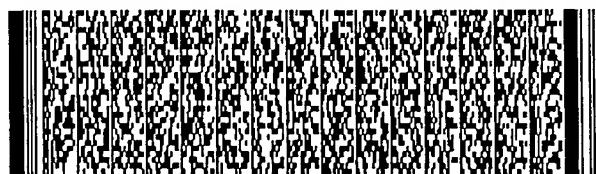
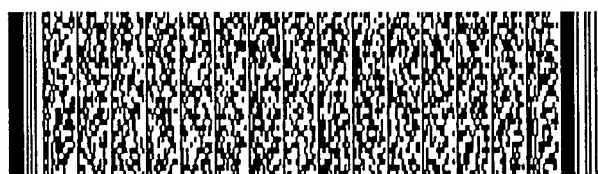
最後，進行步驟S312：以調整後之回收液進行顯影製程。

當TMAH顯影液回收系統處於穩定狀態時，可藉由上述方式，先建立不同濃度之TMAH在210nm對應的吸光度作為檢量線，並取一回收液檢品預先算出 $C_0$ 值，之後僅需在每次回收時，以分光光度計測量回收液在210nm與220nm時的吸光度，即可推算出回收液中的TMAH濃度，藉其調整TMAH濃度。

#### 實施例2

而為了更精確的估算回收液中的TMAH濃度，以下以第5圖說明根據本發明之另一實施例中，氫氧化四甲銨顯影液的回收方法流程。

先參見第4圖，TMAH標準液的吸收曲線A在波長220nm



#### 五、發明說明 (9)

之後則無吸收值，因此可以看出回收液的吸收曲線B在波長大於220nm之後的吸收值，係來自於回收液中的其他干擾物質，如光阻劑。因此，本發明之方法藉由建立回收液大於220nm的吸收曲線，而以外插方式，推算不含TMAH時回收液之吸收度，再藉此反推算出回收液中TMAH的吸收度，並進而求出其濃度。

詳細步驟參見第5圖，首先進行步驟S502：在波長220nm至250nm間選擇m個波長，其中m為大於或等於2之正整數。較佳的情況為在220至250nm之間以間隔5nm或10nm選取m個波長，如，選擇220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm、250nm等七個波長。根據本發明，由於TMAH在波長220nm後無吸收，並同時考慮在波長大於250nm時，回收液中的干擾成分吸收度已無顯著變化，因此以波長220nm至250nm的吸收曲線最能代表回收液中的干擾成分吸光曲線趨勢。

接著，進行步驟S504：量測回收液在m個既定波長之吸收度，以及在波長210nm之吸收度，分別為Y1至Ym與A1。而若其210nm量測之吸收度大於1.2時，則可經適當稀釋，再重新測量其吸收度。

其次，進行步驟S506：將m個吸收度與其對應波長帶入一n次多項式，以求得一波長-吸收度曲線 $[Y=C_1X^n+\dots+C_{n-1}X+C_n]$ 。n次多項式的選擇可根據m個既定波長而定，較佳者為採用3次多項式： $Y=C_1X^3+C_2X^2+C_3X+C_4$ 。可將上述220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm與



#### 五、發明說明 (10)

250nm 等七個波長與其對應之吸收度帶入3次多項式中，求出係數 $C_1$ 至 $C_4$ ，而得到回收液中干擾物質的波長 - 吸收度曲線。

接著，進行步驟S508：將波長210nm帶入該波長 - 吸收度曲線以得到吸收度 $Y_{210}$ 。由於上述波長 - 吸收度曲線代表回收液中除TMAH外的干擾物質的吸收曲線，因此將 $X=210\text{nm}$ 帶入該式 $Y=C_1X^3+C_2X^2+C_3X+C_4$ 中，即可求得回收液中干擾物質的吸收度 $Y_{210}$ 。

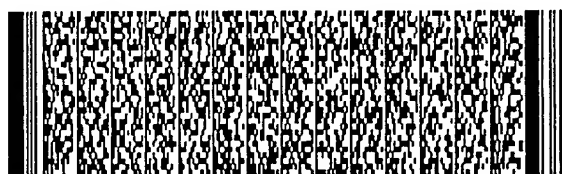
接著，進行步驟S510：計算 $A1$ 與 $Y_{210}$ 之差值，得到該回收液中的氫氧化四甲銨吸光值 $A3$ 。

其次，進行步驟S512：以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值 $A3$ 對應之濃度。若回收液的吸收度為稀釋者，則需換算為稀釋前濃度。

接著，進行步驟S514：根據回收液中的氫氧化四甲銨濃度添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨濃度值為止。

最後，進行步驟S516：以校正過之回收液進行顯影製程。

根據上述方法，其回收液之TMAH濃度調整，僅需藉由量測回收液在波長210nm、220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm與250nm的吸收度後，根據上述步驟即可推得回收液中的TMAH含量，以加入適量之高濃度TMAH將回收液調整至標準TMAH濃度，即可再進行顯影製程，維持顯影品質。



## 五、發明說明 (11)

而上述方法之優點在於，每次量測回收液之吸收度後，即可重新算出220nm至250nm之間的干擾物質曲線，因此即使回收系統處於動態改變狀態，仍可藉由上述方式，逐次精確推估出回收液中的TMAH含量，作為顯影液濃度調整依據。

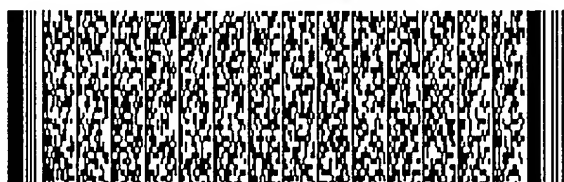
### 實施例 3

根據上述實施例1之TMAH的回收方法，以下以第6圖詳細說明根據本發明之一實施例中的氫氧化四甲銨顯影液的回收系統。

參見第6圖，根據本發明之一回收系統，可連接於顯影機台600，以一回收管路610輸送顯影機台600所排放之顯影液至一回收槽612中。顯影機台600排放之顯影液，亦可經由一廢液管路602排放置廢液槽604中，而不回收。回收管路與廢液管路間的切換可經由閥門606控制。

而根據本發明之回收系統，包含一調節槽630，儲存高濃度的TMAH顯影液，如25%的TMAH顯影液，並經由調節管路634與回收槽612連結。調節管路634則藉由控制閥門632控制，以輸送高濃度的顯影液調整回收槽612中的回收液濃度。另外，回收槽612更可連接新液槽640，經由管路642輸送標準濃度的TMAH顯影液，如2.36%TMAH至回收槽612中。若顯影機台600排放的顯影液由廢液管路602排空後，則可由新液槽640補充新的標準濃度TMAH顯影液至回收槽612中。

而藉由一可見光-紫外光分光光度計(UV - Vis





#### 五、發明說明 (12)

spectrometer)620，可量測回收槽612中的回收液在既定波長的吸收度。而在較佳情況中，分光光度計620可連結一稀釋器622，當吸收度大於1.2時，則適當稀釋待測樣品後，再重新測量其吸收度。

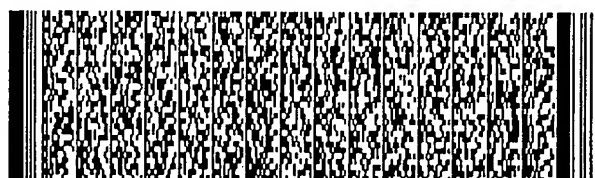
分光光度計620的量測值則傳送至一處理裝置，如電腦主機624進行處理，以計算回收液中TMAH濃度。電腦主機624可採用實施例1中的回收方法，預先設定 $C_0$ 值與TMAH在波長210nm時的吸光度檢量線。當電腦主機324取得根據分光光度計620在波長210nm與220nm之回收液吸收度， $A_1$ 與 $A_2$ ，則計算根據實施例1之方法，得到回收液中TMAH吸收度 $A_3 = A_1 - (A_2 \times C_0)$ 。接著電腦主機324將TMAH吸收度 $A_3$ 帶入TMAH在波長210nm的吸光度檢量線，以求出回收液中的TMAH濃度。若回收液的吸收度為稀釋者，則需換算為稀釋前濃度。

電腦主機624在求出回收液中的TMAH濃度後，則根據回收液總量，依調節槽之TMAH濃度與TMAH顯影液標準濃度，計算需補充至回收槽中的TMAH溶液體積(V)。而電腦主機324在求得調節體積V後，則開啟調節閥門632，以輸送體積V的高濃度TMAH至回收槽612中，使回收液中的TMAH濃度達到顯影製程所需之標準值，一般為2.36%。

而每批調整後的回收液可輸送至顯影液供應槽650中儲存，等待供顯影機台600使用。

#### 實施例4

根據上述實施例2之TMAH的回收方法，本發明可提供



#### 五、發明說明 (13)

另一TMAH顯影液的回收系統。

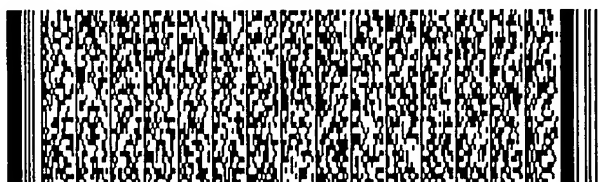
仍參見第6圖之顯影液回收系統架構，電腦主機624可根據實施例2中的方法計算回收液中的TMAH濃度。電腦主機624根據分光光度計620對回收液在220nm~250nm的m個既定波長之吸收度讀值，如220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm與250nm等七個波長讀值，帶入一n次多項式，如3次多項式中，求得波長-吸收度曲線

$$[Y = C_1 X^n + \dots + C_{n-1} X + C_n]$$

而電腦主機624將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線可得到回收液中干擾物質的吸收度 $Y_{210}$ 。接著計算A1與 $Y_{210}$ 之差值，得到回收液中的TMAH吸光值A3。接著將吸光值A3帶入電腦主機624中預設的TMAH在波長210nm的吸光度檢量線，以求出回收液中的TMAH濃度。若回收液的吸收度為稀釋者，則需換算為稀釋前濃度。

電腦主機624求出回收液中的TMAH濃度後，則根據回收液總量，依調節槽之TMAH濃度與TMAH顯影液標準濃度，計算需補充至回收槽中的TMAH溶液體積(V)。而電腦主機324在求得調節體積V後，則開啟調節閥門632，以輸送體積V的高濃度TMAH至回收槽612中，使回收液中的TMAH濃度達到顯影製程所需之標準值，一般為2.36%。

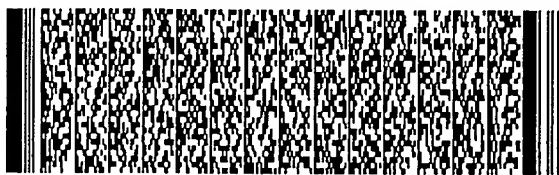
藉由上述本發明之氫氧化四甲銨顯影液回收系統與方法，其優點在於較習知的單純分光光度計或導電度計之量測，可以更精確的推估得到回收液中的TMAH濃度，藉以添加正確量的TMAH至回收液中，使其TMAH含量達到標準值。



#### 五、發明說明 (14)

而本發明之系統與方法，僅需藉由在一般TMAH回收系統中加裝一分光光度計與一處理裝置，如電腦主機，即可以藉由低成本而穩定性高的系統與方法回收TMAH顯影液。

雖然本發明以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做些許更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



## 圖式簡單說明

### 發明詳述

為了讓本發明之上述目的、特徵、及優點能更明顯易懂，以下配合所附圖式，作詳細說明如下：

### 圖式簡單說明

第1圖所示為氫氧化四甲銨顯影液與回收液之吸光圖譜。

第2圖，所示為氫氧化四甲銨(TMAH)顯影液與回收液在200nm至230nm間之吸光圖譜。

第3圖所示為根據本發明的一實施例中的氫氧化四甲銨顯影液的回收方法流程。

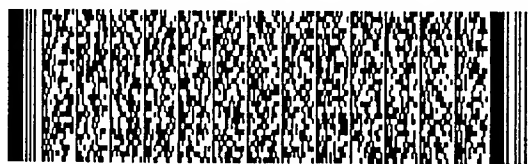
第4圖所示為氫氧化四甲銨顯影液與回收液之吸收圖譜。

第5圖所示為根據本發明的另一實施例中的氫氧化四甲銨顯影液的回收方法流程。

第6圖根據本發明的一實施例中的氫氧化四甲銨顯影液的回收系統架構。

### 符號說明

A：TMAH吸光曲線、B：回收液吸光曲線、A1：回收液210nm之吸收度、A2：回收液220nm吸收度、A3：TMAH在210nm吸收度、S302~S310：流程步驟、S502~S516：流程步驟、600：顯影機台、602：廢液管路、604：廢液槽、606：切換閥、610：回收管路、612：回收槽、620：分光光度計、622：稀釋器、624：電腦主機、630：TMAH調節槽、632：調節閥門、634：調節管路、640：TMAH新液槽



圖式簡單說明

、642：新液管路、644：新液閥門。



#### 六、申請專利範圍

1. 一種氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，包含下列步驟：

在波長220nm至250nm間選擇m個波長，其中m為大於或等於2之正整數；

量測該回收液在該m個既定波長之吸收度，分別為Y1至Ym，並量測該回收液在波長210nm之吸收度A1；

將該m個吸收度與其對應波長帶入一n次多項式，以求得一波長-吸收度曲線 $[Y=C_1X^n+\dots+C_{n-1}X+C_n]$ ，其中X為波長、n為正整數、 $C_1\sim C_n$ 為該曲線係數；

將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線以得到吸收度Y<sub>210</sub>；

計算A1與Y<sub>210</sub>之差值，得到該回收液中的氫氧化四甲銨吸光值A3；

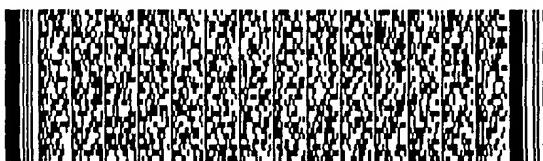
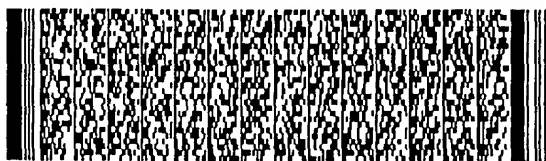
以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨在吸光值A3對應之濃度；以及

根據該回收液中的氫氧化四甲銨濃度值添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨濃度值為止。

2. 根據申請專利範圍第1項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，其中該m個波長為為間隔5nm或10nm之波長。

3. 根據申請專利範圍第2項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，其中該m個波長為220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm與250nm等7個波長。

4. 根據申請專利範圍第1項所述之氫氧化四甲銨顯影



#### 六、申請專利範圍

液的回收方法，其中該 $n$ 次多項式為2至5次多項式之一。

5. 根據申請專利範圍第4項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，其中該 $n$ 次多項式為3次多項式，且該吸收曲線為 $Y=C_1X^3+C_2X^2+C_3X+C_4$ 。

6. 根據申請專利範圍第1項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，其中更包含一步驟：當該回收液在波長210nm之吸收度 $A_1$ 大於1.2時，則先將該回收液樣品適當稀釋；

重新量測稀釋後之該回收液樣品在該 $m$ 個波長與210nm之吸收度。

7. 一種氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，包含：

一回收槽，藉由一回收管路回收一顯影機台排放之回收液；

一調節槽，用以承裝一高濃度之氫氧化四甲銨顯影液，並以一調節管路連結於該回收槽；

一分光光度計，用以量測該回收槽中該回收液之吸光值；

一處理裝置，連結該分光光度計，用以根據量測得之吸光值計算該回收液中氫氧化四甲銨之濃度；並根據該濃度控制該調節槽之管路，以輸送適當量之高濃度氫氧化四甲銨顯影液至該回收槽中，使該回收槽中的氫氧化四甲銨顯影液濃度達到一標準值；

其中，該處理裝置係以以下方法計算該回收槽中氫氧化四甲銨之濃度：



## 六、申請專利範圍

讀取該回收液在波長220nm至250nm間的 $m$ 個波長的吸收度 $Y_1$ 至 $Y_m$ ，其中 $m$ 為大於或等於2之正整數，並讀取該回收液在波長210nm之吸收度 $A_1$ ；

將該 $m$ 個吸收度與其對應波長帶入一 $n$ 次多項式，以求得一波長-吸收度曲線 $[Y=C_1X^n+\dots+C_{n-1}X+C_n]$ ，其中 $X$ 為波長、 $n$ 為正整數、 $C_1\sim C_n$ 為該曲線係數；

將波長210nm帶入該波長-吸收度曲線以得到吸收度 $Y_{210}$ ；

計算 $A_1$ 與 $Y_{210}$ 之差值，得到該回收液中的氫氧化四甲銨吸光值 $A_3$ ；以及

以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨在吸光值 $A_3$ 對應之濃度。

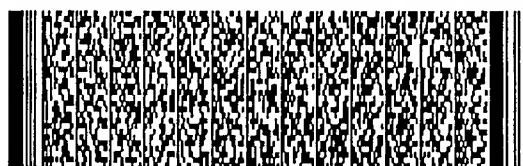
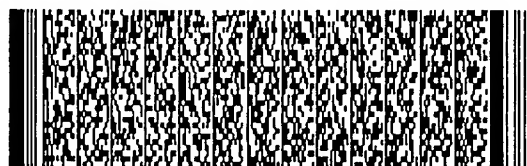
8. 根據申請專利範圍第7項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該處理裝置為電腦主機。

9. 根據申請專利範圍第7項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該 $m$ 個波長為為間隔5nm或10nm之波長。

10. 根據申請專利範圍第9項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該 $m$ 個波長為220nm、225nm、230nm、235nm、240nm、245nm與250nm等7個波長。

11. 根據申請專利範圍第9項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該 $n$ 次多項式為2至5次多項式之一。

12. 根據申請專利範圍第11項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該 $n$ 次多項式為3次多項式，且該吸





#### 六、申請專利範圍

收曲線為 $Y=C_1X^3+C_2X^2+C_3X+C_4$ 。

13. 根據申請專利範圍第11項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中更包含一稀釋器，用以當該回收液在波長210nm之吸收度A1大於1.2時，則先將該回收液樣品適當稀釋，以再度進行量測。

14. 一種氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，包含下列步驟：

量測該回收液在波長210nm與220nm的吸收度分別為A1與A2；

計算該回收液中之該顯影劑吸收度 $(A3)=A1-A2\times Co$ ，其中， $Co=(A1'-A3')/A2'$ ，A1'與A2'分別為一已知氫氧化四甲銨濃度的回收液在210nm與220nm之吸光度，而A3'為該已知氫氧化四甲銨濃度在210nm之標準吸光度；

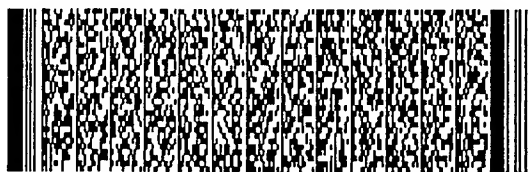
以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值A3對應之濃度；以及

根據該回收液中的氫氧化四甲銨濃度值添加適當量之氫氧化四甲銨至達到一標準氫氧化四甲銨濃度值為止。

15. 根據申請專利範圍第14項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收方法，其中更包含一步驟：當該回收液在波長210nm之吸收度A1大於1.2時，則先將該回收液樣品適當稀釋；

重新量測該回收液在210nm與220nm之吸收度。

16. 一種氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，適用於顯影製程後之一回收液中氫氧化四甲銨的回收使用，包含：



#### 六、申請專利範圍

一回收槽，藉由一回收管路回收一顯影機台排放之回收液；

一調節槽，用以承裝一高濃度之氫氧化四甲銨顯影液，並以一調節管路連結於該回收槽；

一分光光度計，用以量測該回收槽中該回收液之吸光值；

一處理裝置，連結該分光光度計，用以根據量測得之吸光值計算該回收液中氫氧化四甲銨之濃度，並根據該濃度控制該調節槽之管路，以輸送適當量之高濃度氫氧化四甲銨顯影液至該回收槽中，使該回收槽中的氫氧化四甲銨顯影液濃度達到一標準值；

其中，該處理裝置係以以下方法計算該回收槽中氫氧化四甲銨之濃度：

讀取該回收液在波長210nm與220nm的吸收度，為A1與A2；

計算該回收液中之該顯影劑吸收度 $(A3) = A1 - A2 \times Co$ ，其中， $Co = (A1' - A3') / A2'$ ，A1'與A2'分別為一已知氫氧化四甲銨濃度的回收液在210nm與220nm之吸光度，而A3'為該已知氫氧化四甲銨濃度在210nm之標準吸光度；以及

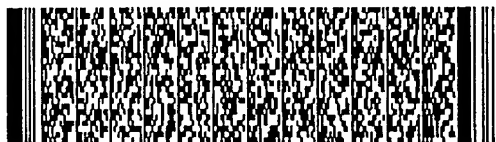
以氫氧化四甲銨在210nm之標準濃度吸光曲線求出該氫氧化四甲銨吸光值A3對應之濃度。

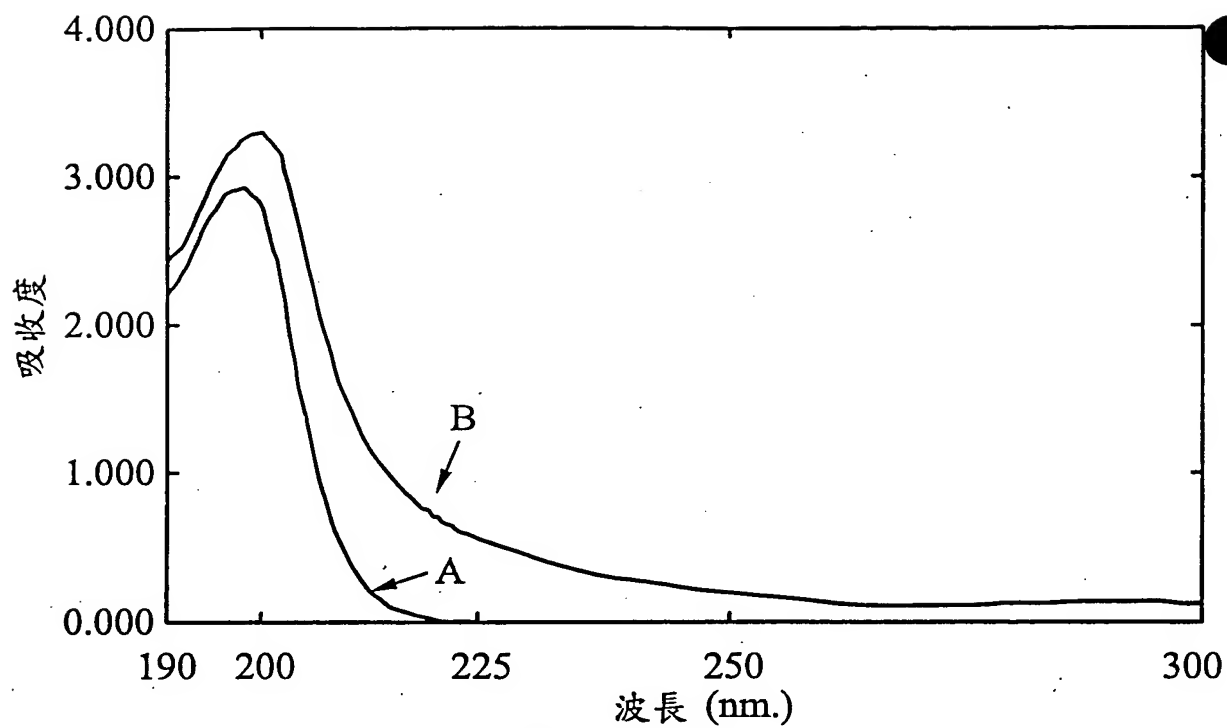
17. 根據申請專利範圍第16項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中該處理裝置為電腦主機。



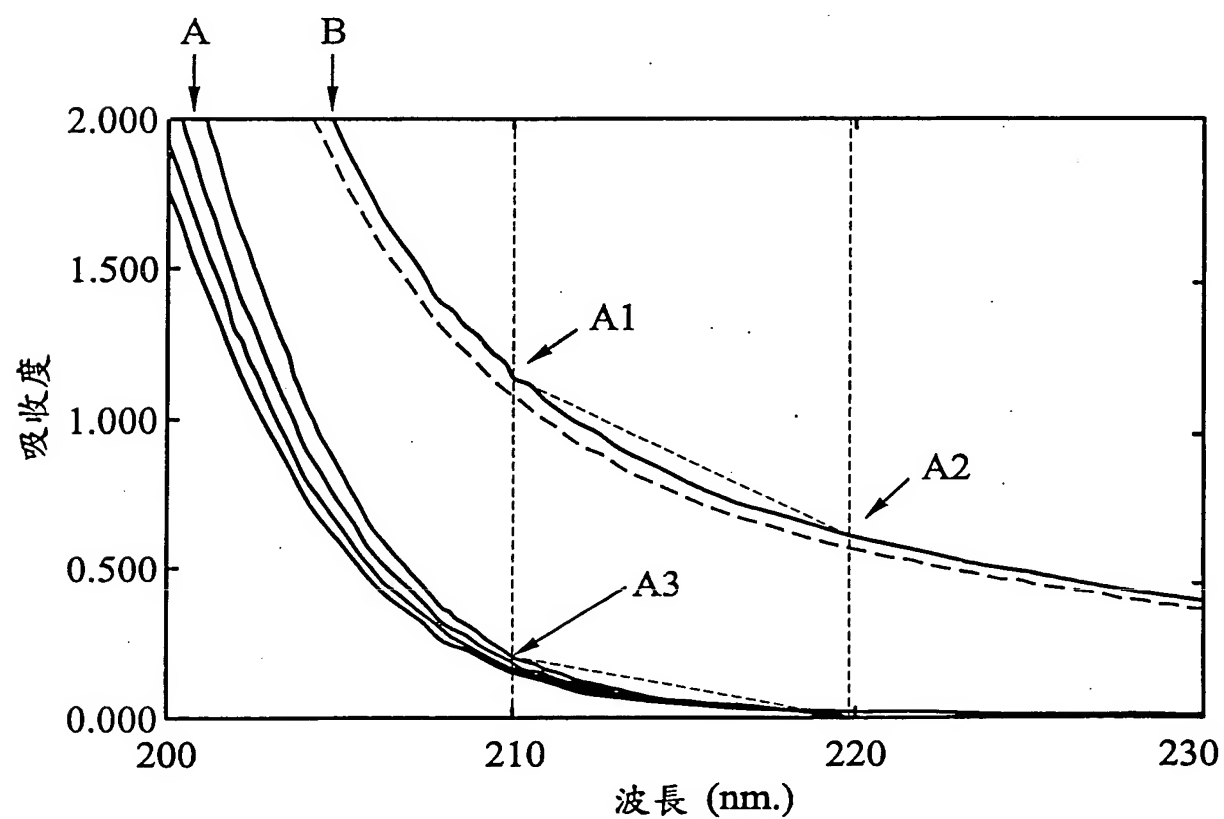
#### 六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第16項所述之氫氧化四甲銨顯影液的回收系統，其中更包含一稀釋器，用以當該回收液在波長210nm之吸收度A1大於1.2時，則先將該回收液樣品適當稀釋，以再度進行量測。

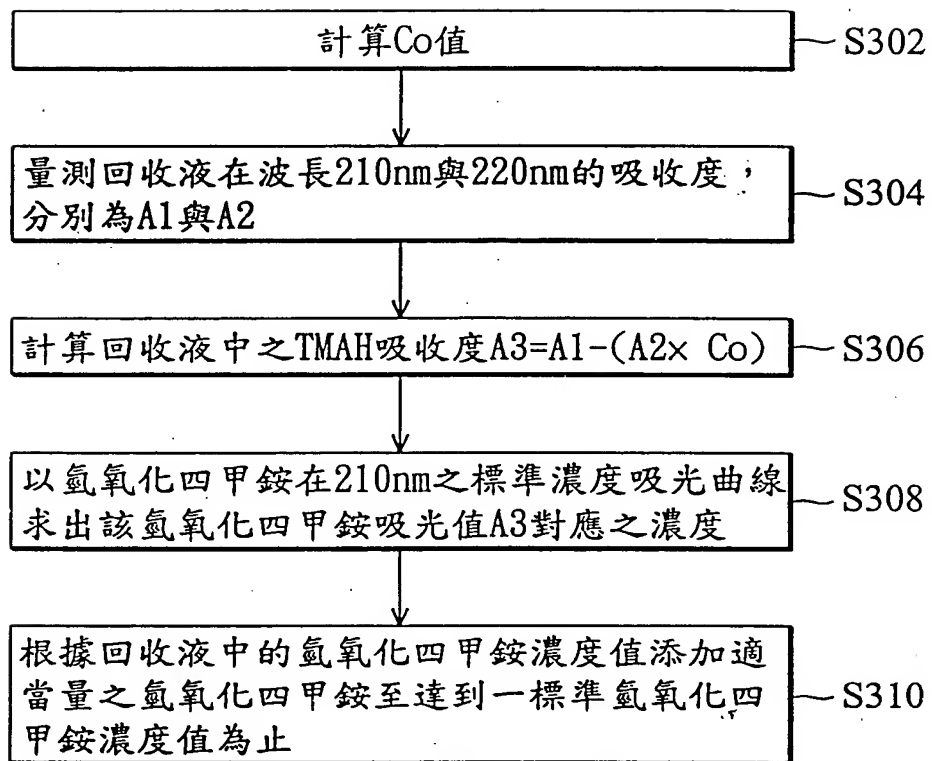




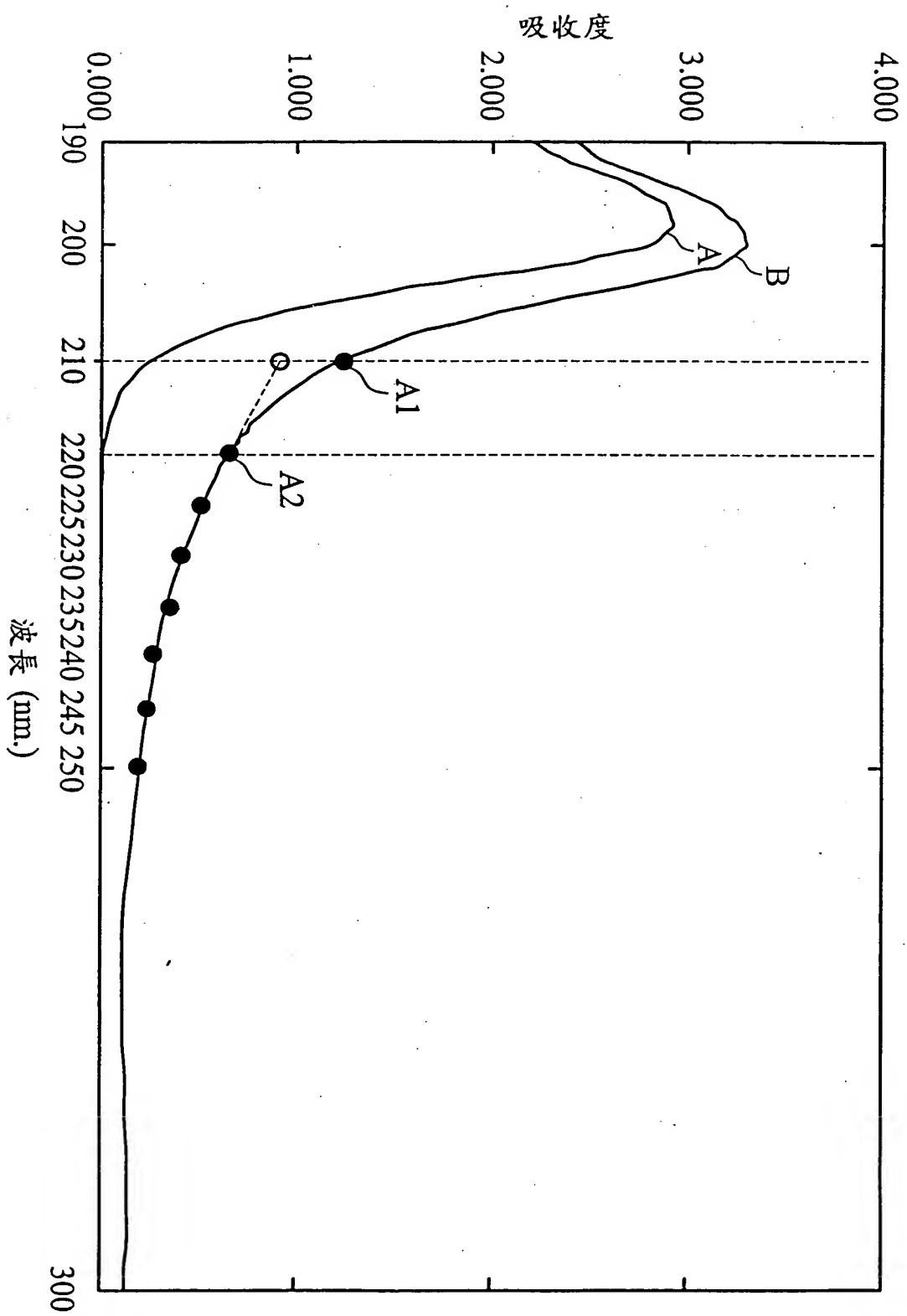
第 1 圖



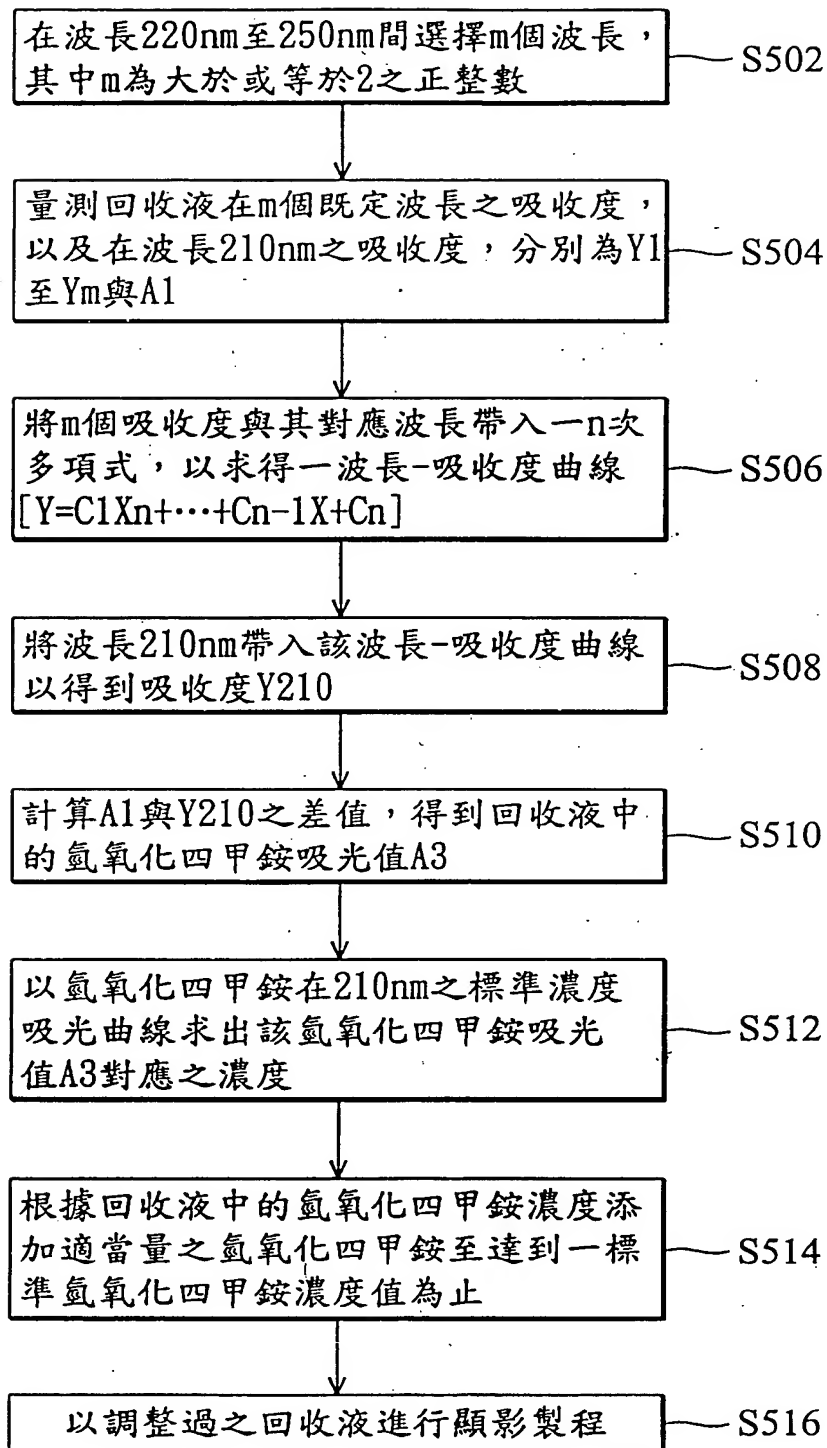
第 2 圖



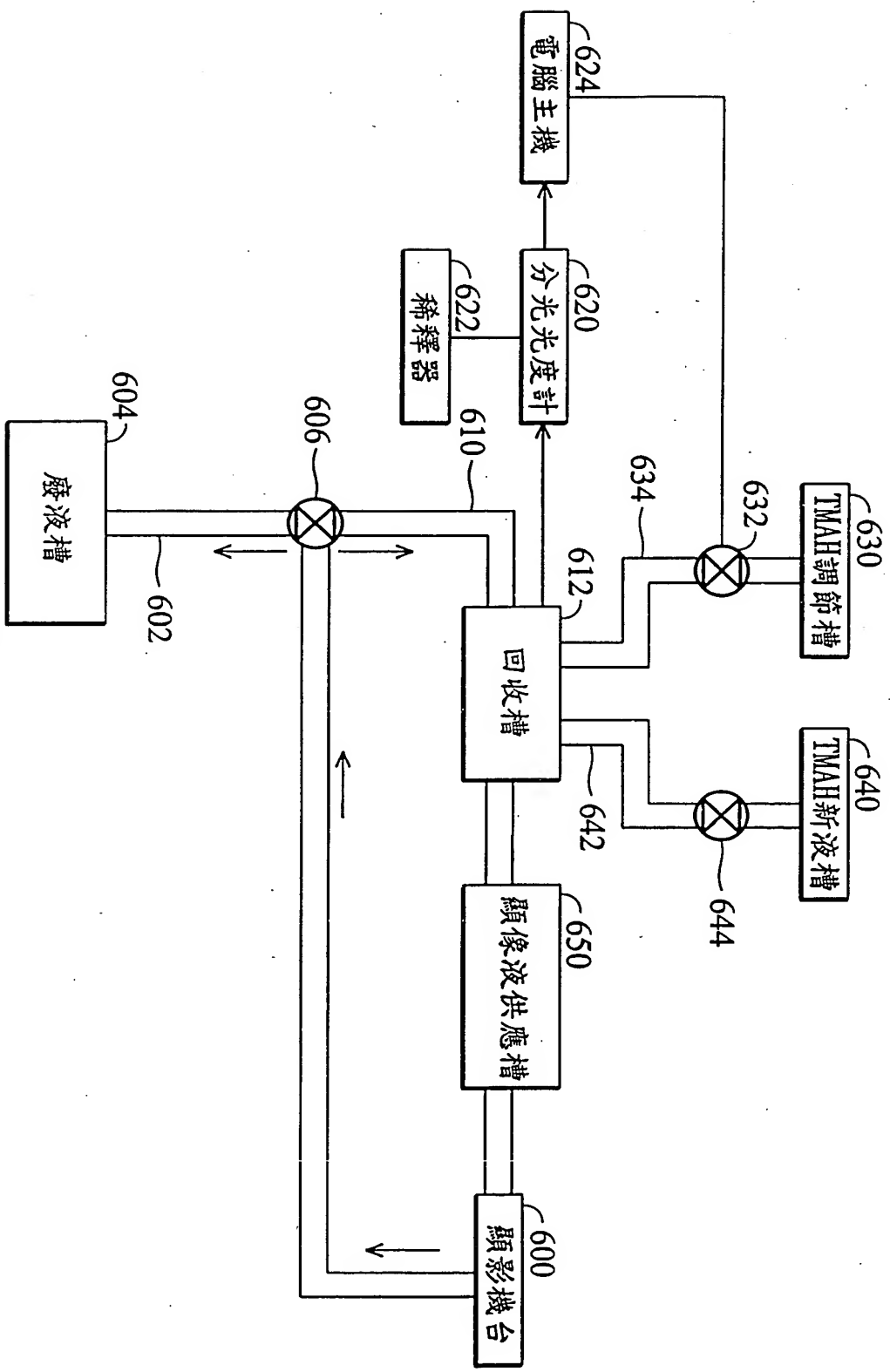
第 3 圖



第 4 圖



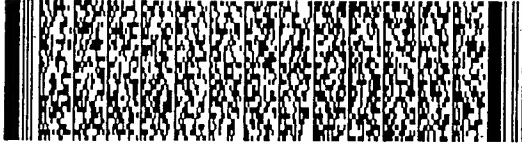
第 5 圖



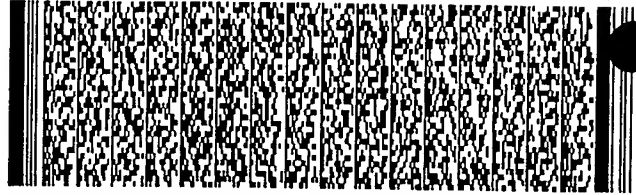
第 6 圖



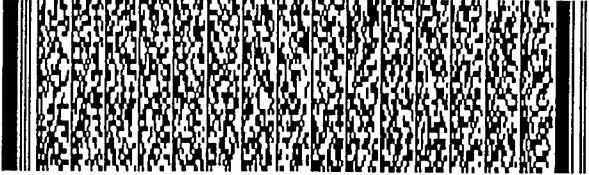
第 1/25 頁



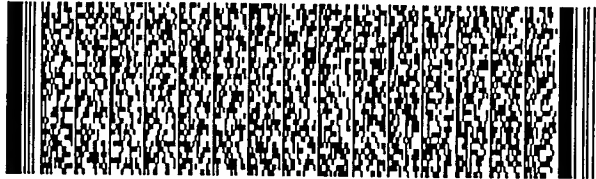
第 2/25 頁



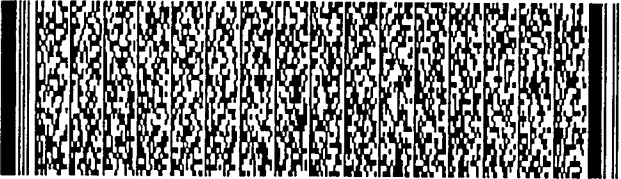
第 4/25 頁



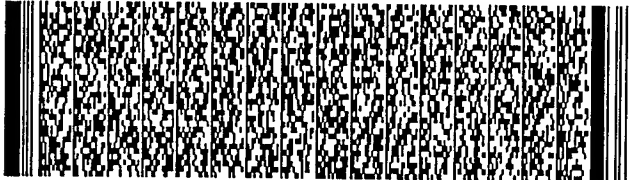
第 4/25 頁



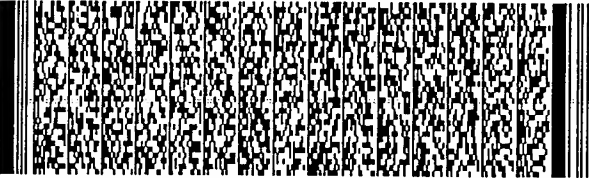
第 5/25 頁



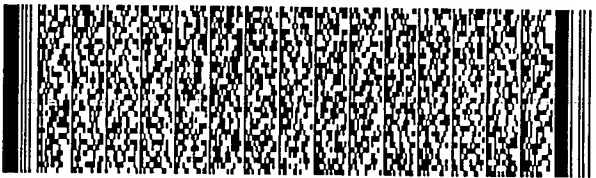
第 5/25 頁



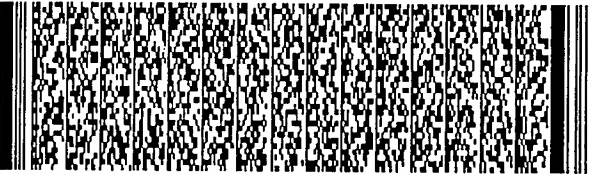
第 6/25 頁



第 6/25 頁



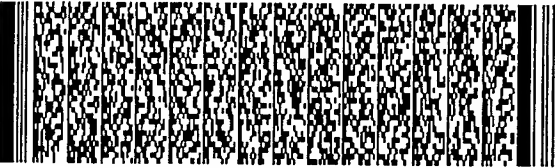
第 7/25 頁



第 7/25 頁



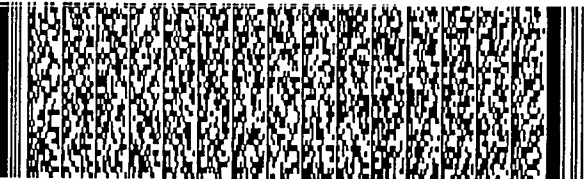
第 8/25 頁



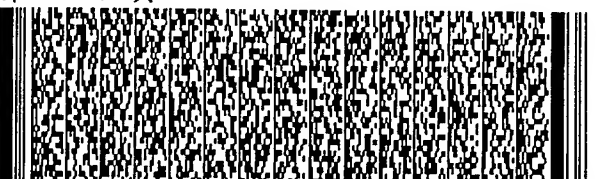
第 8/25 頁



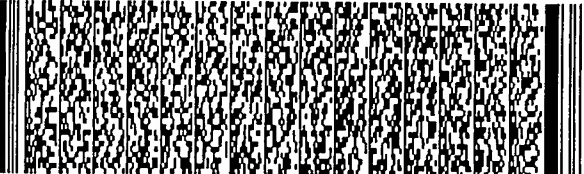
第 9/25 頁



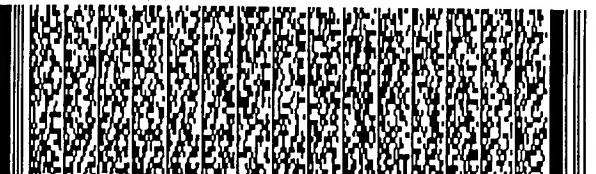
第 9/25 頁



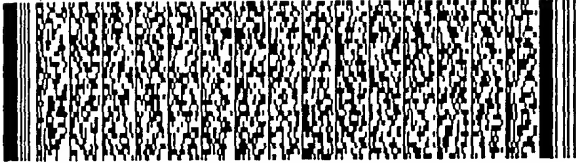
第 10/25 頁



第 10/25 頁



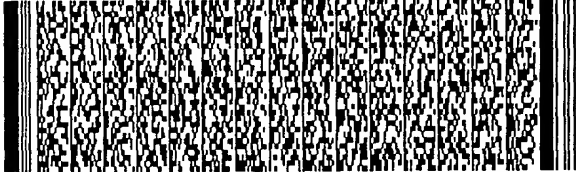
第 11/25 頁



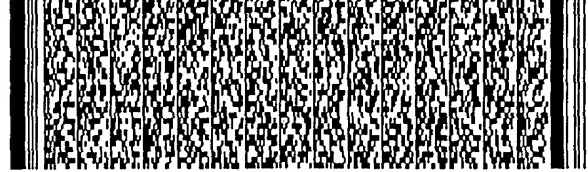
第 11/25 頁



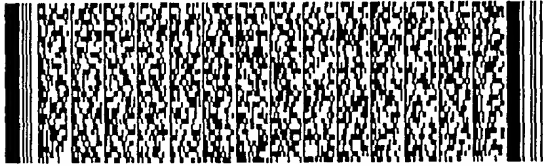
第 12/25 頁



第 12/25 頁



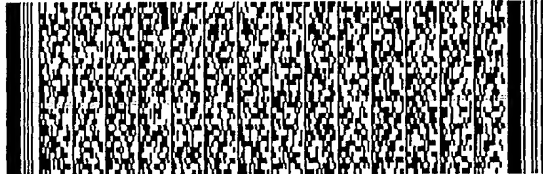
第 13/25 頁



第 13/25 頁



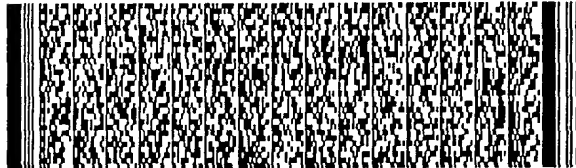
第 14/25 頁



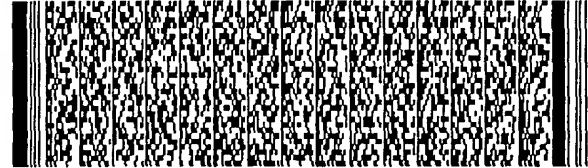
第 14/25 頁



第 15/25 頁



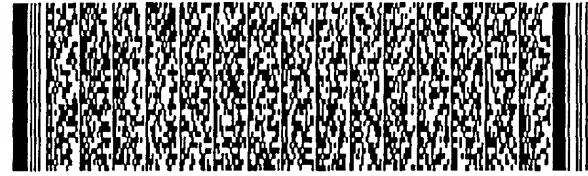
第 15/25 頁



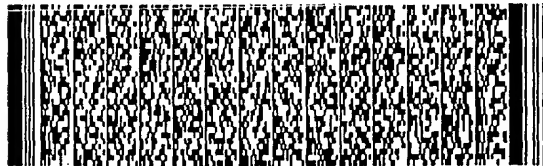
第 16/25 頁



第 16/25 頁



第 17/25 頁



第 18/25 頁



第 18/25 頁



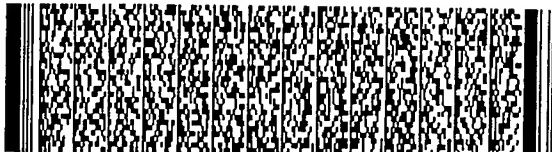
第 19/25 頁



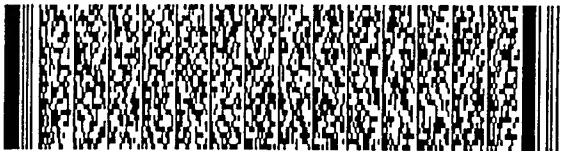
第 20/25 頁



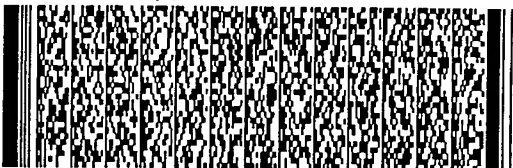
第 20/25 頁



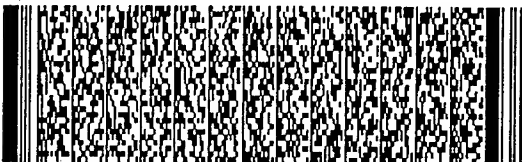
第 21/25 頁



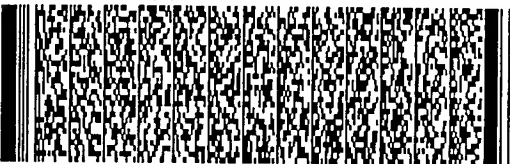
第 21/25 頁



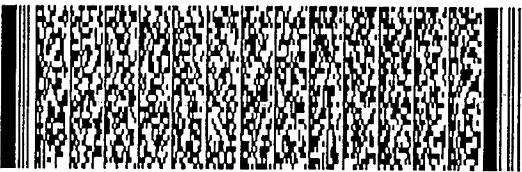
第 22/25 頁



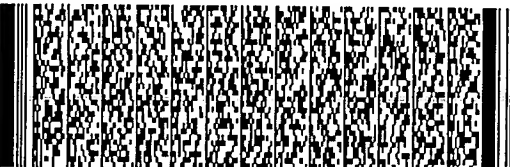
第 22/25 頁



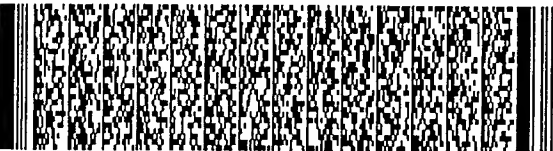
第 23/25 頁



第 23/25 頁



第 24/25 頁



第 24/25 頁



第 25/25 頁

